

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-000663

(43)Date of publication of application : 06.01.1987

(51)Int.Cl.

F02N 11/08  
F02P 15/12

(21)Application number : 60-139643

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

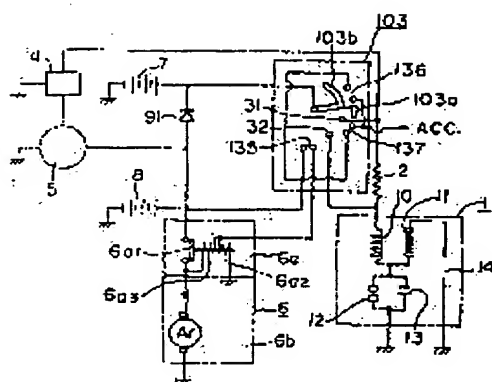
(22)Date of filing : 26.06.1985

(72)Inventor : YABUNAKA KIYOSHI

**(54) ENGINE STARTER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve the reliability of starting function and reduce power loss by interconnecting directly a large capacity battery, an alternator and a starting motor while connecting a diode to flow current from the large capacity battery to a small capacity one.

**CONSTITUTION:** A circuit of a battery 7- a movable contact plate 103b- an ignition circuit 1 is completed in starting an engine to operate the ignition circuit with a small capacity battery 7. Simultaneously, in a closed circuit of a starting battery 8- a contact 6a1- a starting motor 6b- earth, current is supplied from the large capacity starting battery 8 to the starting motor 6b. After starting the engine, a starting contact 135 is opened, and an accessory circuit 137 is closed to be connected to the starting battery 8 so that an ignition terminal 31 is connected to the small capacity battery 7. Thus, the ignition circuit 1 is connected (through a diode 91) to the battery 7 and an alternator 5 through an external resistance 2 to run the engine continuously.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-139643

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月24日

C 07 C 57/03

8318-4H

51/25

8318-4H

// B 01 J 23/44

7624-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した  
選択性

⑯ 特 願 昭59-256603

⑰ 出 願 昭59(1984)12月6日

優先権主張 ⑱ 1983年12月7日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 559055

㉑ 1984年10月29日 ㉒ 米国 (U S) ㉓ 664562

⑳ 発 明 者 ジョージ スルド アメリカ合衆国19064ペンシルバニア州スプリングフィー  
ルド スプリングフィールドロード 201 ダブリュー  
㉑ 発 明 者 ジェームズ イー ラ アメリカ合衆国19086ペンシルバニア州ワリンフォード  
イオンズ クーパー ドライブ 211  
㉒ 出 願 人 サンテック インコー アメリカ合衆国ペンシルバニア州19103フィラデルフィア  
ボレーテッド マーケットストリート 1801  
㉓ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 オレフィンの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カル  
ボン酸への酸化に於ける増加した選択性

2. 特許請求の範囲

1. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、各々  
約 1.5容量%を越えない量の表面活性剤及び共表  
面活性剤 (コサーファクタント) からなる表面活  
性剤系を含有する液体媒体中で、空気又は酸素と  
混合された  $C_3 \sim C_6$  オレフィンを酸化すること  
からなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持され  
たパラジウム金属触媒を上記の又は上記と異なる  
 $C_3 \sim C_6$  オレフィンと、少なくとも約 80 °C の  
温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存  
在下に於いて接触させることによって活性化され  
ているものである、又はこの活性化を行なった後  
上記酸化を行なう、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸の  
製造方法。

2. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、各々  
約 1.5容量%を越えない量の表面活性剤及び共表  
面活性剤 (コサーファクタント) からなる表面活

性剤系を含有する液体媒体中で、空気又は酸素と  
混合された  $C_3 \sim C_6$  オレフィンを酸化すること  
からなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持され  
たパラジウム金属触媒を上記  $C_3 \sim C_6$  オレフィ  
ンと、少なくとも約 80 °C の温度で少なくとも約  
10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触さ  
せることによって活性化されているものである、  
 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の  
範囲第1項に記載の方法。

3. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化され  
る特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によ  
って活性化状態に保たれる特許請求の範囲第2項  
に記載の方法。

5. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸  
がアクリル酸である特許請求の範囲第2項に記載  
の方法。

6. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸  
がメタクリル酸である特許請求の範囲第2項に記  
載の方法。

7. オレフィンがブテン-1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

8. 酸化が上記 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を生成するのに必要とされる化学量論量のオレフィン及び酸素と共に実施される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

9. バラジウム金属のための支持体が炭素又はアルミナである特許請求の範囲第2項に記載の方法。

10. 触媒が上記オレフィンの約1~100気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

11. 触媒が上記オレフィンで約60℃~150℃の温度で少なくとも約10~120分間活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

12. 酸化が少なくとも約25℃で行なわれる特許請求の範囲第2項に記載の方法。

13. 表面活性剤系が第2級アルコールのC14~C17アルキルサルフォネートのアルカリ金属塩、及び第2級ブチルアルコールとを含む特許請求の

範囲第2項に記載の方法。

14. 表面活性剤系がドデシル硫酸ナトリウム及びn-又はt-ブチルアルコールからなる特許請求の範囲第2項に記載の方法。

15. 液体媒体中の表面活性剤及び共表面活性剤の量が夫々約0.1~1.5容量%である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

16. 活性化バラジウム金属触媒の存在下で、各々約1.5容量%を超えない量の表面活性剤及び共表面活性剤(コサーファクタント)からなる表面活性剤系を含有する液体媒体中で、空気又は酸素と混合されたC<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持されたバラジウム金属触媒を異なるC<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>オレフィンと、少なくとも約80℃の温度で少なくとも約10分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されているものである $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

17. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化され

る特許請求の範囲第18項に記載の方法。

18. 触媒が酸化される上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第18項に記載の方法。

19. 触媒が上記オレフィンの約1~100気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第18項に記載の方法。

20. 触媒が上記オレフィンで約60℃~150℃の温度で少なくとも約10~120分間活性化される特許請求の範囲第18項に記載の方法。

21. 先ず、支持されたバラジウム金属触媒をC<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>オレフィンと液体媒体中に於いて、少なくとも約60℃の温度で少なくとも約10分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後上記活性化された触媒を、各々約1.5容量%を超えない量の表面活性剤及び共表面活性剤(コサーファクタント)からなる表面活性剤系を含有する上記液体媒体中で、空気又は酸素と混合された上記C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンに対

応するカルボン酸に酸化することからなる $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

22. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第21項に記載の方法。

23. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第21項に記載の方法。

24. 触媒が上記オレフィンの約1~100気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第21項に記載の方法。

25. 触媒が上記オレフィンで約60℃~150℃の温度で少なくとも約10~120分間活性化される特許請求の範囲第21項に記載の方法。

26. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第21項に記載の方法。

27. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸がメタクリル酸である特許請求の範囲第21項に記載の方法。

28. オレフィンがブテンー1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第21項に記載の方法。

29. 酸化が上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸製造するのに必要とされる化学量論量のオレフィン及び酸素と共に実施される特許請求の範囲第21項に記載の方法。

30. バラジウム金属のための支持体が炭素又はアルミナである特許請求の範囲第21項に記載の方法。

31. 酸化が少なくとも約25℃で行なわれる特許請求の範囲第21項に記載の方法。

32. 表面活性剤系が第2級アルコールのC14～C17アルキルサルフォネートのアルカリ金属塩、及び第2級ブチルアルコールとの混合物からなる特許請求の範囲第21項に記載の方法。

33. 表面活性剤系がドデシル硫酸ナトリウム及びn-又は1-ブチルアルコールからなる特許請求の範囲第21項に記載の方法。

34. 液体媒体中の表面活性剤及び共表面活性剤の量が約0.1～1.5容量%である特許請求の範囲第

21項に記載の方法。

35. 先ず、支持されたバラジウム金属触媒をC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>オレフィンと液体媒体中に於いて、少なくとも約80℃の温度で少なくとも約10分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後上記活性化された触媒を、各々約1.5容量%を超えない量の表面活性剤及び共表面活性剤(コサーファクタント)からなる表面活性剤系を含有する上記液体媒体中で、空気又は酸素と混合された異なるC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンに対応するカルボン酸に酸化することからなる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

36. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

37. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第35項に記載の方法。

38. 触媒が上記オレフィンの約1～100気圧の圧

力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

39. 触媒が上記オレフィンで約60℃～150℃の温度で少なくとも約10～120分間活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を生成するためのオレフィンの酸化方法に関する。より詳しくは本発明は新規なオレフィン活性化バラジウム触媒及び表面活性剤及び共表面活性剤(コサーファクタント)の組み合わせからなる表面活性剤系の存在下にプロピレンをアクリル酸に酸化する改良方法に関する。同様にイソブチレン及びブテンー1が夫々メタクリル酸及びクロトン酸に酸化できる。

#### (関連出願)

本願は以下の同日出願の発明と関連している。

ライオン等の「触媒によるオレフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸への酸化」及びライオンの

「オレフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性」。

又此に記載の触媒系が他の酸化方法で用いられている以下のものにの関連している。

ライオン等による「プロピレンの酢酸アリルへの触媒による酸化」及び「ブテンを線形アセート類に酸化する方法」

(従来の技術と発明が解決しようとする問題点)

カーボンブラック上に支持されたバラジウム触媒を用いる1段階に於けるプロピレンのアクリル酸への酸化は、米国特許3624147に記載されている。しかしながらこの方法は変換されたプロピレンの量に基づき60%又はそれ以下の収量を得たとし、運転温度は一般に90℃を超え、そして高圧で行なわれる。しかも実質的な量のCO<sub>2</sub>が望まれない副生物として報告され、また低い反応速度が報告されている。

同様の方法が、J. Catal. 173 (1972)にシーマン等によって報告されており、ここでバラジウムブラック及びバラジウム活性化木炭がプロピレン

をアクリル酸に変換するに使用されていた。しかしパラジウム金属を基にして化学量論的非触媒変換のみが教示されており、従って上記米国特許よりも更に効果の少ない方法を与えている。

更に例えば水素、低級アルコール類、ヒドラジン、又は種々のオレフィンなどの還元剤を用いる、例えばパラジウム塩の還元による支持されたパラジウム金属触媒の慣用の調製方法が幾つかの特許に記載されている。例えば米国特許 3275680 (Holzrichter)又は4435598 (Hinnenkamp)を参照。これらは水素又はヒドラジンでパラジウム塩を還元することを教えている。米国特許 4016200 (Onoda)は同様にパラジウム化合物がホルマリン、ヒドラジン、水素、メタノール、又はエチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィンを還元剤として用いてパラジウム化合物をパラジウム金属に還元出来ることを教えている。同様に、米国特許 3970713 (Scharfe)はこれもまた水素、アルコール、オレフィンなどを還元剤として用いてパラジウム及び他の金属塩を金属触媒に還元する

ことを教えている。しかしながらこれらの引用例の何れも独特の時間及び温度条件の基でオレフィンにより高度に活性化されたパラジウム金属種の調製を教示しておらず、またこれらの触媒がこれまで可能であったよりもより温和な運転条件下でオレフィンを $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和酸に酸化するための方法に驚くほど効果的であることを教えていない。最後にF.R. Hartley「ザケミストリーオブプラチナアンドパラジウム」ウィリーアンドサンズ380-390頁及び412-417頁(1973)はパラジウムクロライドとのエチレンの錯体の形成を開示しておりパラジウム<sup>12</sup>金属触媒を与えている。しかしながら以下に記載されるようにエチレン又はクロライドの使用及びパラジウム<sup>12</sup>金属触媒の形成はここに特許請求された望まれる生成物の形成の目的の為には本発明の触媒を脱活性化することが分かった。

上に述べた本明細書と同時出願の、そのせんぶを参照によりここに取り入れる米国特許出願(ドケットNo.83-046 CIP-1)は少なくとも約60℃で少

なくとも約10分間(30〜60分)オレフィン好ましくはプロピレンで活性化することにより調製された支持されたパラジウム触媒を使用する温和な反応条件下で水性媒体中で空気又は酸素でプロピレンを直接アクリル酸に酸化する改良方法を記載している。酸化反応は次に少なくとも約25℃の温度で予備処理された触媒の存在下に続けられ、これによってアクリル酸は上記の先行技術と対照的に高い速度及び選択性で回収される。

#### (問題を解決する手段)

本発明の目的はこのように上記のある種の表面活性剤系を使用する前記オレフィン酸化方法の改良を更に提供するものである。

本発明の目的は更に同様な方法でイソブチレンをメタクリル酸及びブテン-1をクロトン酸に酸化することである。

本発明に従って $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸例えばアクリル酸を形成するプロピレンなどのオレフィンの選択性が、以下に一緒に添付中の出願(Docket No.83-046 CIP-1)に記載される炭素又はアル

ミナ上に支持されたオレフィン活性化パラジウム触媒の使用によって得られるものよりも、酸化が表面活性剤及び共表面活性剤からなる表面活性剤系の存在下に於いて行なわれる時には更に強められることがわかった。前記の酸化をこれらの表面活性剤の存在下に於いて実施することによってアクリル酸への選択性が約88〜94%で、即ち活性化触媒のみの使用よりも約5〜10%の増強されて得られることが発見された。この同じ触媒系はこれらの表面活性剤との組み合わせにおいては、イソブチレンをメタクリル酸、そしてブテン-1をクロトン酸へ酸化するのにも同様に効果的である。従って約3〜6個の炭素原子を有するオレフィンを本発明で利用できる。

上に記載したように本発明はある種のオレフィン類、主としてプロピレンをそれらの対応する酸へ、予備処理された支持されたパラジウム触媒の存在下に於いて酸化する新規な方法を更に改良することに関するものであるが、上記改良は酸化を、空気又は酸素で水性媒体中で組み合わされた表面

活性剤／共表面活性剤、例えばn-又はi-ブチルアルコールと組み合わせたドデシル硫酸ナトリウムの存在下で実施することからなる。

プロピレンをアクリル酸に酸化する一般的な方法は、先行技術に適切に記載されておりここに述べる必要はない。以下に詳細に議論される新規な方法によって製造される触媒を使用して、触媒を出願人の特許請求された表面活性剤系と組み合わせてプロピレンのアクリル酸への酸化反応を約25～120℃の範囲の温度で1～100気圧の圧力に於いて独特に実施することが出来るということである。米国特許3824147に使用したずっと苛酷な条件と対比して、好ましくは25～80℃の温度及び1～10気圧の圧力を使用できる。この触媒及び表面活性剤系の組合せの結果、選択性、及び従って生成が以下の実施例に示されるように触媒のみの使用よりも有意義に増加される。

本方法の一つの好ましい具体例に於いて、反応速度を増加させそして同時に反応器容量を減少させるために反応を液体反応媒体が固定触媒床を下

方に通過させられアクリル酸生成物が底から回収される固定床反応器中で反応を実施するのが有利であることが分かった。別の方法としては酸化反応はガス及び溶媒を循環しつつ、エビュレーティング床触媒を使用して実施することが出来る。

本発明の触媒が製造される出発物質は炭素又はより好ましくないものとしてアルミナなどの支持体上の金属状態の任意の細かく分割されたパラジウム、例えばエンゲルハルド、インダストリーズ又はジョンソン マセイインコーポレーテッドなどの標準の触媒業者から入手出来る市販されている5%, 10%, 20%の炭素上パラジウムである。「パラジウム金属触媒」又は「金属状態のパラジウム」という用語は商業的に、又はシャフレ等の米国特許3970713又はホルツリヒター等米国特許3275680などに示されるものによってのいずれかの還元手段で、それらの塩から造られたパラジウム触媒であって後に普通の工程手順に於いて大気に晒されていたパラジウム触媒を意味する。出願人は特に理論によって縛られることを意図しないがパラ

ジウムの還元続く先行技術の還元された触媒を取り扱い使用する通常の過程に於いて、大気に対する露出のおかげで、パラジウム表面種の或る割合が酸化するようになる。出願人の新規なオレフィン活性化触媒の調製に出発物質として使用されるのはこの空気に晒されたパラジウム触媒である。（「表面種」とは触媒技術に於いて当業者により認められているように触媒自身の表面に見いだされている任意のパラジウムの種を意味する。）

又出願人はいかなる特定の理論によって縛られることを意図しないが、この部分的に酸化された上記のパラジウム表面が出願人の発明に従ってプロピレンと接触されるときこれはまず0面を有する高度に活性のパラジウム金属位置にまず変換され、そして次にプロピレンが本発明の活性化された触媒である新規な表面活性種を形成するのはこれらの位置と共に行なわれるのである。

市販の還元されたパラジウムが例えば空気に対する通常の取り扱い及び露出の基で再酸化されるという証拠として本発明の新規活性化触媒に於い

て、例えば商業的に還元されたパラジウム金属触媒で出発し、以下に記す酸素のない条件下で触媒を活性化するのに使われる2部のプロピレンが1部のアセトン及び1部の活性触媒種を生じる。

上に定義された炭素又はアルミナ支持パラジウム金属触媒をプロピレン又は類似のオレフィン類により本発明で使用する活性化された酸化触媒を調製する場合に於いて、この活性化処理が少なくとも約60℃、150℃までの温度、好ましくは約65～95℃の温度で、少なくとも約10分～約120分、好ましくは少なくとも約30～60分、以下に記載される酸素のない条件下で実施されることが必須である。これは一般に少なくとも約1気圧、約100気圧迄のプロピレンの圧力下に於いて実施されるが約2-20気圧が好ましい。これらの触媒がこのように活性化された炭素上パラジウムである時にこれはプロピレンを酸化する目的で約60℃以下でそうでないならばずっと反応性の低いものであるのにここでは約25℃又はそれ以上の温度で驚くほど活性である。前に述べたように

アクリル酸に対する選択性はこの処理によって驚くほど出願人の定義する表面活性剤系の使用によって更に強められる。従って「活性化されたパラジウム金属触媒」という用語は本発明の目的には上の方法に従って造られた触媒で、支持された既知のパラジウム触媒よりもより速くかつより低い温度で、プロピレンをアクリル酸に酸化することが出来る触媒を意味する。

上に述べた触媒の調製の間には触媒から最大の活性を導き出すためには、活性化が酸素の実質的な非存在下に於いて、そして好ましくは本質的に酸素のない条件下に実施されることが必要である。当業者によって容易に決定される程度の少量の酸素の存在は、上記の市販の触媒よりも幾らかより温和な条件下で性能を発揮する触媒を生じることが出来るけれども、最大限の完全な利点は触媒を少なくとも商業的に可能な水準内に於いて出来るだけ酸素のない条件下で活性化することによって導き出される。

これらの酸素のない条件は既知の方法、例えば

が理解される。例えば鉄、マンガン、銅、及びロジウム塩、クロライド、ペンソキノン、ヘテロポリ酸の酸化した形のもの、並びにパラジウムをパラジウム<sup>2+</sup>に酸化させるであろう他の全ての試薬がそうである。他のそのような害のある物質は決まり切ったやり方で当業者決定することができる。例えばこれにくわえて、アミン類、ヒドラジン、及びエチレンなどの物質が本発明の触媒を調製及び使用する時に害があり避けるべきことが見いだされている。しかもこの触媒を調製する為に水を使用する試みは触媒が次に O<sub>2</sub> プロピレン混合物に晒された時に爆発を生じ得るので避けるべきであることが分かった。

本発明の触媒は酸素のない大気中に保たれるのであれば、別々に調製されそして活性状態に保たれることが出来るが、より好都合には本発明はプロピレン酸化に使用されるのと同じ反応器中で調製が実施されることがよい。これは例えば市販されている活性炭上の微粉砕されたパラジウムを密封された反応器中の水性媒体中に加え系をプロピ

レノ水、又は溶媒及び純粋なオレフィンガスを触媒の活性化の間に使用することによって達成される。脱気は液体を真空下でそれが沸騰するまでおくか又は固むオレフィンを酸素が最早置き換えられなくなるまで液体に溶立たせて通すことによって容易に達成される。純粋なオレフィンは商業的に種々の等級で得られ例えば化学的に純粋な、研究に純粋な等級、又は重合体等級などで得られ、後者の2つは約99.7%を超えるそれらの高い純度のために好ましい(後者二つは例えばMatheson, Division of Searle Medical Products, と Sun Co. から夫々入手可能である)。

一旦出願人の触媒が形成されれば、少なくとも僅かに過剰のオレフィンがいかなる脱活性化も防ぐ為に、そして固ましくは酸化段階の間に反応器の酸素がオレフィンをアクリル酸に酸化する化学量論量よりも多くない量で保持されることが好ましい。本発明の触媒を調製するにあたって触媒を毒するか又は変化させるかもしれないこれらの金属又は金属塩の存在が避けられるべきであること

レンガスでフラッシュし、混合物をプロピレン圧力下で次に触媒調製に望まれる温度に達するまで加熱しこの時間に再度酸素の非存在下でそして望ましくはややオレフィンの過剰の存在下で混合物をその温度で少なくとも30分間攪はんすることによって都合よく達成できる。

触媒の調製の後プロピレンはプロピレンと酸素の混合物で置き換えられるが、好ましくは酸素は触媒の脱活性化を避けるためにほぼ化学量論で存在し、既に存在していないなら表面活性剤系を液体媒体に加える。酸化反応が約1~10気圧の圧力で実施される。圧力は望むプロピレン変換率が達成される迄時々ガス混合物を更に加えることによって保たれる。酸素の代わりに空気を利用できるがこの場合はプロピレンの量はその比率に合わせて調製されなければならない。

触媒の活性化剤は好ましくはプロピレンであるがもし望まれるならばアリル水素及び3~6個の炭素原子を含有している他の軽オレフィン類、好ましくは酸化されるオレフィンに対応するものを



代わりに使用することが出来る。最も好ましくはプロピレンの他にはブテン-1、ブテン-2、又はイソブチレンである。

オレフィン活性化触媒はその活性を、少なくとも少量の受け入れられるオレフィンが存在する限り長時間その活性を保つ。従って、水溶液を通じてプロピレン/酸素又は空気反応混合物を常にまき散らすことによって反応を行なうことが有利であることが分かった。この方法によってプロピレンは過剰に保たれ、触媒は高度に活性のままでありそれによって高い選択性及び他の上記の利点を保つ。

酸化をバッチ式で実施するときは、反応媒体に対する触媒の比率は望ましくは反応体リットル当たりパラジウムの約 0.05 ~ 約 5.0 グラム原子、好ましくは約 0.1 ~ 1.0 グラム原子の範囲である。例えば固定床反応器を使用する連続的な方法に於いては、反応は反応体の容量及び触媒との接触時間を高収率及びここに記載した選択性を達成する一般に知られた方法で変化させることによ

て、効果的に実施できる。

プロピレン、イソブチレン、ブテン-1の溶解度を増加するか又は相変換触媒を可能とする又はこれらの両方の任意の一連の既知のスルフォネート表面活性剤をこの方法で使用できる。アクリル酸に対する良好な選択性は減少された二酸化炭素形成と一緒にこの特定の系を温和な条件下でのプロピレンのアクリル酸への酸化のより優れた方法としている。表面活性剤がこの改良方法に従って使用されるときに88~94%の選択性が予想外にも得られ、一方表面活性剤が存在しないもとでは、同じ条件下で選択性は典型的には80~85%である。表面活性剤系は酸化前即ち活性化の前又は後のいずれかの任意の時点で液体媒体に加えることが出来る。

好ましい表面活性剤系はドデシル硫酸ナトリウムとn-又はi-ブチルアルコール等の脂肪族アルコール共表面活性剤との組合せであるが、例えば第2級アルコールのC14~C17アルキルスルフォネートのナトリウム塩などの他の表面活性剤(例え

ばアメリカンヘキストから入手可能な"HOSTAPUR" SAS-30N, SAS-60, 又はSAS-93)を適当な脂肪族アルコールと共にその代わりに使用できる。使用できる他のアルコール共表面活性剤はイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、及び第2級ブチルアルコールを含む。

以下の表からそれより上で減少された選択性が観測される最適の表面活性剤量があることが分かる。従って2%のドデシル硫酸ナトリウムと2%のアルコールが使用されるとき選択性は約70%にある。従って表面活性剤及び共表面活性剤の好ましい量は水性媒体の重量に基づいて夫々につき約0.1~1.5%の範囲、そして最も好ましくは各々について0.4~1.2%である。

次の実施例は本発明を説明するものである。

#### 実施例 1~10

次の実施例 1~10に於いて幾つかの反応が次の一般手順によって行なわれた。

炭素(インゲルハードインダストリーズ)上の1%の10%パラジウム金属を85 mlのフィッシャー

ポーターエロゾルチューブに加えた。次に30 mlの脱気した蒸留水を加えフィッシャーポーターチューブを圧力マニホールドにとりつけた。表面活性剤の表に示した量を次に加えた。

混合物を純粋なプロピレンガス(研究純度等級)で50 psiに於いて3回フラッシュした。次に攪はんしながらこの純粋なプロピレンの50 psi下に於いて望まれる活性化温度に達するまで混合物を加熱し、そこで少なくとも約10分間攪はんした。攪はんした混合物を次に望まれる反応温度にし、プロピレンを60%  $O_2$  / 40% 純度  $C_3H_6$  の組成を有するガス混合物で全圧100 psig迄置き換えた。殆どの場合に反応は即座に進行し圧力が落ちた。全圧が80 psigに達した時  $O_2$  /  $C_3H_6$  ガス混合物を全圧を100 psigにするために入れた。これを実験の過程に於いて必要がある度に繰り返した。測定した反応時間の後混合物を冷却しガスをとらえ分析しそして混合物をろ過した。触媒は有機及び水性の溶媒の両方で洗って表面に保たれた少量のアクリル酸を除いた。ろ液を標準のガスクロマ

トグラフィーで分析して生成物組成を決定した。  
結果は反応条件のある種の変化とともに下の表1  
に示される。これらの結果から表面活性剤系の添加  
がプロピレン活性化支持されたパラジウム触媒  
上での酸化に於けるアクリル酸収率を高めること  
が分かる。

表 1

実施 例	表面活 性剤系	時間 分	全圧 psig	液体相のG.C分析					その他	CO <sub>2</sub> 量	
				アクリル酸 mole	アクリル酸 %	酢酸 %	アトロン %			mole	%
1	なし	220	75	4.30	79.4	3.0	7.9	9.8		0.80	5.20
2	0.5% SDS	194	61	5.34	87.9	3.8	4.5	4.0		0.71	3.57
	0.5% n-BA										
3	なし	390	115	7.74	84.9	7.8	4.3	3.1		1.16	6.80
4	0.5% SDS	436	106	8.00	88.8	5.5	2.4	3.3		1.44	8.04
	0.5% n-BA										
5	0.5% SDS	436	79	5.63	88.0	5.9	2.7	3.3		1.11	5.84
	0.5% t-BA										
6	0.5% SDS	335	59	4.48	87.7	4.9	5.0	2.5		0.99	5.00
7	1% SDS	236	42	3.18	86.0	3.7	5.4	4.9		0.54	3.93
	1% n-BA										
8	1% SDS	236	35	2.13	93.5	tr	4.9	1.6		0.34	2.13
	1% t-BA										
9	2% SDS	287	62	3.99	72.0	2.1	5.8	20.1		0.85	4.74
	2% t-BA										
10	2% SDS	287	56	4.26	66.5	1.9	2.8	26.8		0.71	3.58
	2% n-BA										

- a) SDS --- ドデシル硫酸ナトリウム  
b) 全反応時間に於ける全圧力減少  
c) BA --- ブチルアルコール  
d) 活性化及び反応時間=65℃

実施例11

反応を実施例8の手順に従って行なうが但し反応前に触媒を少なくとも30分間85℃で活性化したときに標準化されたglpc分析により94%収率よりも大きい収率でアクリル酸が得られた。

実施例12

反応を実施例8の手順に従って行なうが但しプロピレンをイソブチレンに置き換えて良好な収率でメタクリル酸が、同様の量のメタクロレインと共に得られた。

実施例13

反応を実施例8の手順に従って行なうが但しプロピレンをブテン-1に置き換えて良好な収率でクロトン酸が得られた。

出願人 サンテック インコーポレーテッド

代理人 弁理士 佐々井 弥太郎

(他1名)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**